

①⑨ 日本国特許庁 (JP)

①① 特許出願公開

①② 公開特許公報 (A)

昭59—199504

⑤① Int. Cl.³
C 01 B 13/16
13/32
C 01 G 1/02
23/00

識別記号

庁内整理番号
7918—4G
7918—4G
6977—4G
6977—4G

④③ 公開 昭和59年(1984)11月12日

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 3 頁)

⑤④ 金属酸化物超微粒子の精製方法

⑦② 発明者 馬場保

吹田市佐竹台 4—9—9

②① 特 願 昭58—72825

①① 出 願 人 栗田工業株式会社

②② 出 願 昭58(1983) 4 月27日

東京都新宿区西新宿 3 丁目 4 番
7 号

⑦② 発 明 者 古市光春

⑦④ 代 理 人 弁理士 津国肇

大和市福田3360—21

明 細 書

1 発明の名称

金属酸化物超微粒子の精製方法

2 特許請求の範囲

金属アルコキシドを加水分解して金属酸化物超微粒子を生成せしめ、次いで反応混合物を限外濾過法によって水洗濾過することにより該金属酸化物超微粒子を精製することを特徴とする金属酸化物超微粒子の精製方法。

3 発明の詳細な説明

〔発明の技術分野〕

本発明は金属酸化物超微粒子の精製方法に関し、更に詳しくは短時間で純度の高い金属酸化物超微粒子を精製することが可能な方法に関する。

〔発明の技術的背景とその問題点〕

近年、エレクトロニクス機器をはじめとする各種機器においては、高性能性、高信頼性、小型化が要求されている。この要求を満たすため、従来は素子材質の検討、新素材の開発などが広範囲に進められてきた。この結果、各種のニューセラミッ

クが開発されるようになり、原料以後のプロセス技術はほぼ完成に近づいてきた。そこで、更に素子の性能向上を図るため、現在では素子原料の超微粒子化技術の開発に目が向けられるようになった。すなわち、セラミック原料を超微粒子化できれば、素子の小型化及びセラミック積層板厚の減少が図れ、またセラミック自体に新しい性能を付与することができるからである。

従来は、機械的粉碎方法によりセラミック原料の超微粒子化が行われていたが、この方法では微粒子の粒径及び形状が不均一となるため、焼結過程において異常粒子成長が生じ易くなり、その結果、素子の高性能化、高信頼化を達成することができなかった。

そこで、現在では、上記方法に代って、液相中において超微粒子合成反応を行い、素子原料である酸化物超微粒子を直接製造する方法が各社でさかんに検討されている。この液相反応を利用したものとして工業的に重要なものは、金属アルコキシドの加水分解反応を利用したものである。この

方法は、液相中で金属アルコキシド（アルコールの金属塩）を NO_3^- 、 NH_4^+ などによって加水分解することにより、金属酸化物超微粒子を製造するのである。この際、セラミック原料としては目的物以外の不純物が含まれていない方がよい。現在、反応終了後の酸化物超微粒子を含む混合液を静置したのち、該超微粒子を沈澱せしめ、次いで濾別した沈澱物を水洗することにより精製していた。しかしながら、生成した粒子は超微粒子であるため、水洗を繰返してこれを精製するには長時間を要した。例えば、不純物の濃度を1/10にするには、10～30日を要した。以上のことから、短時間で高純度の超微粒子を精製することが可能な方法の開発が望まれていた。

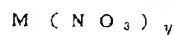
〔発明の目的〕

本発明は、金属アルコキシドの加水分解反応において生成する酸化物超微粒子を短時間で、かつ高純度で精製することができる方法を提供することを目的とする。

〔発明の概要〕

（式中、MはAl, Ba, Ti, Sr, Co, Zn, Nb, Ta等の金属元素を表わし；Rはメチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基等の低級アルキル基を表わし；xは金属イオンのイオン価に対応する1以上の整数を表わす）

で示される。その具体例としては、例えば $\text{Al}(\text{iso-C}_3\text{H}_7\text{O})_3$ 、 $\text{Ba}(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2$ 、 $\text{Ti}(\text{iso-C}_3\text{H}_7\text{O})_3$ 等が挙げられる。また、金属硝酸塩は次式：



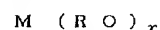
（式中、MはAl, Ba, Ti, Sr, Co, Zn, Nb, Ta等の金属元素を表わし；yは金属イオンのイオン価に対応する1以上の整数を表わす）

で示される。その具体例としては、例えば $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Ti}(\text{NO}_3)_4$ 、 $\text{Ta}(\text{NO}_3)_5$ 等が挙げられる。一方、加水分解反応に用いられるアルカリ剤としては、一般にエレクトロセラミックスはアルカリ金属の混入を嫌う場合が多いので、 NaOH 、 KOH のようなアルカリ金属系を使用しないで、分解除去が容易な NH_4OH 、 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 等の非アルカリ金属

本発明は、金属アルコキシドを加水分解して金属酸化物超微粒子を生成せしめ、次いで反応混合物を限外濾過法によって水洗濾過することにより該金属酸化物超微粒子を精製することを特徴とする。

本発明において、金属アルコキシドを加水分解して金属酸化物超微粒子を生成せしめる反応は、従来公知の方法と同様にして行われる。通常、該反応では、まず金属アルコキシドに硝酸を加えて完全に溶解し、溶解が終わったらこれを純水（イオン交換水）で稀釈し、次いでアルカリ剤を添加してpHを7～12に調整してから攪拌することにより金属酸化物超微粒子を得ることができる。また、金属アルコキシドの加水分解時に、金属硝酸塩を存在させて、共沈により超微粒子を生成させてもよい。金属アルコキシド及び金属硝酸塩における金属の種類は、目的とする金属酸化物の種類に応じて適宜に、1種又は2種以上が選択される。

用いられる金属アルコキシドは、次式：



系を用いることが好ましい。

以上の加水分解反応によって生成するものは、水酸化物、水和物、酸化物のいずれかである。しかしながら、反応原料として強誘電性又は強磁性セラミック用金属のアルコキシド及び硝酸塩を用いた場合は、大部分が酸化物として生成する。得られる酸化物としては、例えば BaTiO_3 、 SrTiO_3 、 BaZrO_3 、 CoFe_2O_4 、 ZnFe_2O_4 、 CaSnO_3 、 LiNbO_3 、 LiTaO_3 等の複合酸化物； $(\text{Ba}, \text{Sr})(\text{Ti}, \text{Zr})\text{O}_3$ 、 $(\text{Co}, \text{Zn})\text{Fe}_2\text{O}_4$ 等の固溶体； $\text{Ba}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ 等の原子価補償型ペロブスカイトが挙げられる。

以上の反応が完了し、目的とする金属酸化物が生成した後、反応混合物を限外濾過して、該金属酸化物の超微粒子を精製する。生成する金属酸化物は約100～1000Å程度の単分散的超微粒子であるため、限外濾過膜としては分画分子量が通常、 $10^3 \sim 10^6$ 、好ましくは $10^3 \sim 10^5$ の範囲にある膜を用いる。かかる分画分子量を有する限外濾過膜としては、例えば、セルロース系膜、ポリアミド系膜、ポリスルホン系膜、ポリアクリロニトリ

ル系膜，ポリカーボネート系膜，ポリビニル系膜等が挙げられる。これらの膜の形状は、管状膜、平板膜、スパイラル膜又は中空繊維膜等のいずれの形状であってもよいが、管状膜を用いることが好ましい。

限外濾過に用いられる限外濾過膜は加圧状態ではじめてその分画機能を示す膜であるため、通常 $0.1 \sim 10 \text{ kg/cm}^2 \text{ G}$ 、好ましくは $1.0 \sim 5.0 \text{ kg/cm}^2 \text{ G}$ の圧力が加えられて使用される。また、本発明では、pHが、通常 $5 \sim 12$ 、好ましくは $7 \sim 9$ の条件下で限外濾過が行われる。なお、限外濾過を行うに際しては、膜面攪拌を行いながら実施することが好ましい。

限外濾過操作は、回分式でも連続式であってもよい。回分式で行う場合は、濃縮稀釈を繰返し、原液を一定量に保ちながら限外濾過する。この方法によれば、洗浄回数の増減により、金属酸化物超微粒子を任意の純度に精製できる。一方、連続式で行う場合は、連続的に水を加えて液量を一定に保ちながら濾過を行う。この方法によるとき

も、洗浄水量の調整により、金属酸化物超微粒子を任意の純度に精製できる。

以上の限外濾過処理により、金属アルコキシドを加水分解した反応混合液中から NO_3^- , NH_4^+ , Na^+ , アルコール等の不純物が濃縮され、高純度の金属酸化物超微粒子を含有する濃液が得られる。次いで、該濃液を常法に従い濃縮乾燥することにより、粒径が約 $0.005 \sim 0.3 \mu\text{m}$ 程度の単分散的金属酸化物超微粒子を得ることができる。

〔本発明の効果〕

本発明によれば、金属アルコキシドの加水分解反応において生成する酸化物超微粒子を短時間で、かつ高純度で精製することができる。

〔発明の実施例〕

$\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ 261gと $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ 236gを濃硝酸に溶解し、純水で稀釈した。次いで、該溶液を攪拌しながら NH_4OH を加えてpHを8.5にしたところ、水酸化物の沈殿が生成した。

次に、分画分子量10,000のポリスルホン系膜（フィルムテック社製，平板状）を用いて、該沈殿

を含む原液200mlを圧力 $5 \text{ kg/cm}^2 \text{ G}$ で限外濾過し、濃液100mlを濃取した。次いで、濃縮液に純水100mlを加えて、再び圧力 $5 \text{ kg/cm}^2 \text{ G}$ で限外濾過した。この操作を3回繰返した。原液から第3回濃液までの、各々の溶液における不純物の含有量、濁度及び濾過速度を表に一括して記載した。

水洗浄を繰返す毎に濃液中のイオン濃度は減少し、金属酸化物超微粒子の水洗は良好であった。また、濾過速度も $7.5 \text{ m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{日}$ と良好であった。最終濃縮液を加熱乾燥すると、粒径 $500 \sim 1000 \text{ \AA}$ の BaTiO_3 酸化物超微粒子が得られた。

表

液種	原液	第1回濃液	第2回濃液	第3回濃液
NH_4OH (ppm)	34,000	34,000	17,000	8,700
NO_3 (ppm)	29,000	29,000	14,300	7,200
濁度 (度)	濃濁	0.1以下	0.1以下	0.1以下
濾過速度 ($\text{m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{day}$)	—	8.3	7.7	7.5



PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **59199504 A**(43) Date of publication of application: **12.11.84**

(51) Int. Cl.

C01B 13/16**C01B 13/32****C01G 1/02****C01G 23/00**(21) Application number: **58072825**(71) Applicant: **KURITA WATER IND LTD**(22) Date of filing: **27.04.83**(72) Inventor: **FURUICHI MITSU HARU
BABA TAMOTSU**(54) **PURIFICATION OF ULTRAFINE PARTICLE OF METAL OXIDE**

(57) Abstract:

PURPOSE: To purify ultrafine particles of metal oxide in a short time in high purity, by hydrolyzing a metal alkoxide to give ultrafine particles of metal oxide, washing the reaction mixture with water and filtering it by ultrafiltration.

CONSTITUTION: A metal alkoxide is dissolved in nitric acid, then diluted with pure water, adjusted to a proper pH by adding an alkalizing agent to it, and ultrafine particles of metal oxide are formed by a well-known method such as stirring, etc. This reaction mixture is then subjected to ultrafiltration using a ultrafilter under pressure, impurities are filtered off, to collect a filtrate containing ultrafine particles of high-purity metal oxide. The filtrate is then concentrated and dried by a conventional procedure, to give monodispersed ultrafine particles of metal oxide.

COPYRIGHT: (C)1984,JPO&Japio

